



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01238101 A**(43) Date of publication of application: **22.09.89**

(51) Int. Cl.

**H01C 7/02**(21) Application number: **63065982**(22) Date of filing: **18.03.88**(71) Applicant: **NIPPON DENSO CO LTD**(72) Inventor:  
**HORI MAKOTO**  
**OYA YASUHIRO**  
**HAYASHI HIDETAKA**  
**NARA KAZUO****(54) MANUFACTURE OF POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT SEMICONDUCTOR PORCELAIN****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To lower resistance by thermally treating a baked body manufactured by adding a semiconductor additive within a specific temperature range in a specified neutral atmosphere, reducing atmosphere or oxygen deficient atmosphere.

**CONSTITUTION:** A baked body manufactured by calcinating mixed powder containing a semiconductor additive and baking the calcined powder in atmospheric air is thermally treated within a temperature range of 700W1100°C in a neutral atmosphere, a reducing atmosphere or an oxygen deficient atmosphere having not

more than 5vol.% oxygen. That is, only a bulk is reduced without reducing the grain boundary of the baked body produced by baking barium titanate calcinated powder including the addition of the semiconductor additive in atmospheric air, and only anoxic concentration in the bulk is increased. When mixed powder in which the 0.05W0.5mol% semiconductor additive such as  $Y_2O_3$  is added while a not more than 0.15mol% P-type additive such as  $MnO_2$  is added is used, a P-type compound functioning as an oxygen donor to the grain boundary is precipitated while the bulk is reduced at a comparatively low temperature. Accordingly, only the bulk can be reduced effectively without reducing the grain boundary.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-238101

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月22日

H 01 C 7/02

7048-5E

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 正特性半導体磁器の製造方法

⑯ 特 願 昭63-65982

⑰ 出 願 昭63(1988)3月18日

⑱ 発 明 者	堀	誠	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者	大 矢	康 裕	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者	林	秀 隆	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者	奈 良	和 夫	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地	日本電装株式会社内
⑲ 出 願 人	日本電装株式会社			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
⑳ 代 理 人	弁理士 大 川 宏			

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

正特性半導体磁器の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) チタン酸バリウムを主成分とする正特性半導体磁器の製造方法であって、

半導体化添加物を含む混合粉体を仮焼して主としてチタン酸バリウム仮焼粉体を合成する仮焼工程と、前記チタン酸バリウム仮焼粉体を粉砕し、所定形状の成形体を成形する成形工程と、その後前記成形体を大気中にて焼成して焼成体を製作する焼成工程と、前記焼成体を中性雰囲気、還元雰囲気および酸素が5容積%以下の酸素欠乏雰囲気のうち一つの雰囲気中にて、700～1100℃の温度範囲において熱処理する熱処理工程と、を順次実施することを特徴とする正特性半導体磁器の製造方法。

(2) 混合粉体は半導体化添加物および正特性化添加物の双方を含み、

前記半導体化添加物は酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ランタン(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)のうちの一つであり、前記半導体化添加物の配合割合はチタン酸バリウム100モルに対して0.05～0.5モルであり、前記正特性化添加物は酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のうちの一つであり、前記正特性化添加物の配合割合はチタン酸バリウム100モルに対して0.15モル以下である特許請求の範囲第1項記載の正特性半導体磁器の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、チタン酸バリウムを主成分とする正特性半導体磁器(PTCサーミスタ)の製造方法に関し、さらに詳しく言えば、常温比抵抗が小さく従来に比べ小型形状にて所要の抵抗値を得ることができ、設計の自由度が拡大し、さらに応用製品の小型化によるコストダウンが期待される正特性半導体磁器の製造方法に関する。

本発明は、過渡流保護装置(アロワレツスタ)、

モータ起動用素子、温度センサおよび自己温度制御発熱体等に利用される。

〔従来の技術〕

従来の正特性半導体磁器の製造方法は、炭酸バリウム ( $\text{BaCO}_3$ )、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を主原料とし、これに Y、La、Nb 等の半導体化元素を加えて仮焼して固相反応を行なわせ、それによって得られたチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 粉体を粉砕し、それを用いて成形した後、大気中にて焼成する方法が一般的に知られている。

又、共沈法やアルコキシド法による半導体磁器の製法も試みられている。

さらに、 $\text{BaTiO}_3$  等の主成分に対して過剰の  $\text{BaO}$  を 0.01~0.3 モル% 加え窒素又はアルゴン等の中性ガス雰囲気中で焼成して正特性にした半導体磁器の製造方法が知られている (特公昭 42-1268 号公報)。また、灰チタン石型構造をもつ磁器組成物に添加物として  $\text{SiO}_2$  を 0.3~10.0 重量% 加え、前記中性ガス雰囲気中で焼成を行い、その後焼成温度よりも少し

低い温度の酸化性雰囲気中でエージングを行う正特性半導体磁器の製造方法も知られている (特公昭 42-1134 号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし前記のいずれの方法を用いても、この半導体磁器の常温比抵抗は、 $5\Omega\cdot\text{cm}$  が限界である。特に前記特公昭 42-1268 号公報および同 42-1134 号公報において中性ガス雰囲気中で焼成するのは半導体化を促進するものであり、後者の公報において酸化性雰囲気中でエージングを行うのは正特性を強調するものであり、これらのいずれにおいても、25℃ の比抵抗が  $100\Omega\cdot\text{cm}$  以上と極めて大きく、低抵抗は達成されていない。

従って低抵抗の PTC サーミスタを得るには、形状を大きくしかつ素子厚さを薄くしたり、または、複数のサーミスタを並列に接続して用いる必要がある。そのため過電流保護装置やモータ起動用素子として使用する場合には、電圧降下による自己発熱によって誤作動を生じる問題がある。さ

らに、この場合には大型形状の素子にならざるを得ず、設計時におけるスペース上の制約が大きく、さらに大幅なコスト上昇を招いていた。

本発明は、粒界の還元を抑えバルクを選択的に還元することにより、室温 (20℃) 比抵抗が  $5\Omega\cdot\text{cm}$  以下の低抵抗で、チタン酸バリウムを主成分とする正特性の半導体磁器を製造する方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の正特性半導体磁器の製造方法は、半導体化添加物を含む混合粉体を仮焼して主としてチタン酸バリウム仮焼粉体を合成する仮焼工程と、前記チタン酸バリウム仮焼粉体を粉砕し、所定形状の成形体を成形する成形工程と、その後前記成形体を大気中にて焼成して焼成体を製作する焼成工程と、前記焼成体を中性雰囲気、還元雰囲気および酸素が 5 容積% 以下の酸素欠乏雰囲気のうち一つの雰囲気中にて、700~1100℃ の温度範囲において熱処理する熱処理工程と、を順次実施することを特徴とする。

PTC 素子の導電機構については、3d 電子のホッピング伝導等、種々の説があるが、酸素欠陥の生成に伴う自由電子の生成による説が一般である。ところで、PTC 素子の抵抗は、バルクと粒界の抵抗の和によって表わされるが、一般に、キュリー温度 ( $T_c$ ) 以下の温度においてはバルクの抵抗が、 $T_c$  以上の温度においては粒界の抵抗が、支配的であることが知られており、今日の PTC 素子の低抵抗化に関しては、常温抵抗を支配するバルクの制御が重要である。

さて、PTC 素子の常温比抵抗は一般に、次の様に表わされる。

$$\rho(\text{PTC}) = \rho(\text{bulk}) \\ = 1/n(D) \cdot e \cdot \mu$$

( $n(D)$  - ドナー密度、 $e$  - 電子の電荷、 $\mu$  - 移動度)

従って、PTC 素子の抵抗は、ドナー密度、即ち、バルク内の酸素欠陥の濃度に依存しており、低抵抗の PTC 素子を得るためには酸素欠陥の濃度を高める必要がある。

以上より、バルク内の酸素欠陥濃度を高めることにより低比抵抗化が可能となる為、本発明者等は、焼成体を種々の熱処理条件下で実験し、所定の条件下で低抵抗となる範囲を見出して本発明を完成したものである。

本発明の正特性半導体磁器の製造方法は、半導体化添加物を含む混合粉体を焼成し、さらに大気中にて焼成して製作された焼成体を中性雰囲気、還元雰囲気又は酸素が5容積%以下の酸素欠乏雰囲気中にて、700～1100℃の温度範囲において熱処理すること特徴とする。すなわち本発明は、半導体化添加物の添加を含むチタン酸バリウム焼成粉体を大気中にて通常の方法で焼成して製造された焼成体の粒界を還元することなくバルクのみを還元して、バルク内の酸素欠陥濃度のみを高めることにより、低抵抗の正特性半導体磁器を安価に製造するものである。

用いられる原料粉末としては、焼成してチタン酸バリウムを主成分とする正特性半導体磁器を構成するものであり、半導体化添加物を含む。なお

半導体化添加物およびP型化添加物の双方を含む場合、半導体化添加物の配合割合はチタン酸バリウム100モルに対して0.05～0.5モルであり、前記P型化添加物の配合割合は0.15モル以下であるのが好ましい。P型化添加物を添加するとR-T特性( $\Delta R$ )は良好となるが、過剰に添加すると常温比抵抗が向上するので、0.15モル以下が好ましい。なおP型化添加物の添加により $\Delta R$ が良好となるのは、粒界に析出すると考えられているP型化合物が酸素供給体となり粒界の還元を防止するためであると推定される。

熱処理工程における酸素欠乏雰囲気中の酸素濃度が5容積%を超えると常温比抵抗が5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上となるため好ましくない。中性雰囲気としては、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス又は窒素等の雰囲気を用いることができる。還元雰囲気としては、前記中性雰囲気に加え水素等の還元ガスを用いたものとするができる。

熱処理工程の熱処理温度は、700℃よりも低い温度(例えば第1表中のNo. 8の600℃)

半導体化添加物および正特性化添加物(P型化添加物)の双方を含んでもよい。この半導体化添加物としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等のうちの少なくとも一つを用いることができ、通常、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ が用いられる。P型化添加物としては、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ および $\text{NiO}$ 等のうちの少なくとも一つを用いることができ、通常 $\text{MnO}_2$ が用いられる。このP型化添加物の添加は、半導体化添加物の添加のみでは正特性を示さない場合に有用である。

前記両添加物は、前記各酸化物に限らず、硫酸塩、炭酸塩等の焼成により酸化物となるものを用いることができる。

この半導体化添加物の添加量が過剰になっても、またその添加量が少なくなっても常温比抵抗が上昇するので、常温比抵抗が5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下とするために、この半導体化添加物はチタン酸バリウム100モルに対して0.05モル～0.5モルの添加範囲が良好となる。

では、低抵抗化が不十分であり、又1100℃を超える温度(例えば第1表中のNo. 4の1200℃)では、半導体磁器が著しく還元( $\text{BaTiO}_{3-x}$ )されてしまい、PTC特性が消失してしまうため好ましくない。

尚、本発明に用いる原料粉体の組成は、 $\text{BaTiO}_3$ 、Pb、Srを配合した焼結体組成となるようなものに限定するものではなく、TcやR-T特性( $\Delta R$ )を制御するために、Ca、Mn等の他の元素が焼結体組成となるような原料粉末を添加しても同様の効果を得ることができる。

また、本発明の半導体化元素及びP型化添加物は、Y、La、Nb、Mn、Fe、Cr等の元素を含むものに限定するものではなく、当業者固にて常識になっているもの、例えばその他の希土類元素、又はCu、Co、Ni等の元素を含むものを加えてもよい。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明を説明する。

#### (実施例1)

本実施例では、第1図に示すように、混合、反焼、粉碎、造粒、成形、焼成および熱処理を実施して、所定の半導体装置を製造した。なお原料組成、半導体化添加物の種類およびその添加量、P型化添加物の種類およびその添加量、熱処理条件を、第1表に合せて示した。なおNo. 1は熱処理工程をもたない従来例を示す。

まず所定量の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ に、所定量の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ を添加した後、メノウ玉石を用いたボールミルに水を加えて20時間湿式混合した。一例としてNo. 25の試験例についてその組成物を具体的に説明すると、 $\text{BaCO}_3$  100モルに対して、 $\text{TiO}_2$  102モル、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0.25モル、 $\text{MnO}_2$  0.05モルおよび $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ の総量に対して $\text{SiO}_2$  0.5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3重量%を加えたものである。

その後150℃、24時間で乾燥を行い、さらに1100℃、4時間で反焼してチタン酸バリウム反焼粉体を得た。この反焼粉体を、通常の方法

を用いて湿式粉砕し、造粒し、成形し、さらに大気中にて1350℃、1時間焼成を行い、各焼成体を得た。

次にこの各焼成体を第1表に示す雰囲気、処理温度および保持時間により熱処理を行ない各半導体装置を得た。その後、この半導体装置の端面を研磨し、オーミックAロペーストを塗布した後、480℃、10分の焼付を行ない、その20℃の比抵抗( $\rho_{20}$ )およびR-T特性( $\Delta R$ )の評価を行ない、その結果を第1表に示した。また、判定基準としては、正特性であること、比抵抗( $\rho_{20}$ )  $5\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、R-T特性( $\Delta R$ ) 2桁以上を○とし、それ以外は×とし、その結果も併せて第1表に示した。なお、No. 1(従来例)とNo. 25(本発明)についてのR-T特性を第2図に、No. 1(従来例)とNo. 2(比較例)についてのR-T特性を第3図に示した。この結果によれば、従来例である熱処理工程をもたないもの(No. 1)は比抵抗が大きく、No. 2の比較例および他の本発明に示すように、低比

第1表 (A)

No.	組 成							処 理 条 件			$\rho_{20}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\Delta R$ ( $\Omega$ )	判 定	備 考
	主成分	半導体化添加物			P型化添加物			雰囲気	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持時間 (時間)				
	100モル	モル			モル									
1	$\text{BaTiO}_3$	0.175	—	—	—	—	—	—	—	—	5.8	4.2	×	従来例
2	↑	0.25	—	—	—	—	—	$\text{N}_2$ (100%)	1350	1	$2.6 \times 10$	— (NTC)	×	比較例
3	↑	↑	—	—	0.10	—	—	↑	↑	↑	$7.8 \times 10$	— (NTC)	×	↑
4	↑	↑	—	—	↑	—	—	↑	1200	↑	0.29	0.21	×	↑
5	↑	↑	—	—	↑	—	—	↑	1100	↑	0.76	2.0	○	本発明
6	↑	↑	—	—	↑	—	—	↑	900	↑	2.9	3.2	○	↑
7	↑	↑	—	—	↑	—	—	↑	700	↑	4.7	3.5	○	↑
8	↑	↑	—	—	↑	—	—	↑	600	↑	14.9	4.2	×	比較例
9	↑	↑	—	—	↑	—	—	↑	900	0.25	3.7	3.6	○	本発明
10	↑	↑	—	—	↑	—	—	↑	↑	4	2.2	2.9	○	↑
11	↑	↑	—	—	↑	—	—	大気中	↑	1	42	6.3	×	比較例
12	↑	↑	—	—	↑	—	—	$\text{N}_2 + \text{O}_2$ (90%)(10%)	↑	↑	11.4	4.2	×	↑
13	↑	↑	—	—	↑	—	—	$\text{N}_2 + \text{O}_2$ (95%)(5%)	↑	↑	4.8	3.9	○	本発明
14	↑	↑	—	—	↑	—	—	Ar (100%)	↑	↑	1.8	2.8	○	↑
15	↑	↑	—	—	↑	—	—	$\text{N}_2 + \text{H}_2$ (約100%)(100ppm)	↑	↑	0.85	2.0	○	↑

第 1 表 (B)

No.	組 成							処 理 条 件			$\rho_{20}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\Delta R$ ( $\Omega$ )	判 定	備 考
	主成分	半導体化添加物			P型化添加物			雰囲気	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持時間 (時間)				
		$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{HfO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$							
	100モル $\text{BaTiO}_3$	モル 0.025	モル —	モル —	モル 0.10	モル —	モル —	$\text{N}_2$ (100%)	900	1	25	3.1	×	比較例
16	↑	0.05	—	—	↑	—	—	↑	↑	↑	4.8	2.9	○	本発明
17	↑	0.1	—	—	↑	—	—	↑	↑	↑	4.5	3.1	○	↑
18	↑	0.5	—	—	↑	—	—	↑	↑	↑	4.9	3.8	○	↑
19	↑	0.6	—	—	↑	—	—	↑	↑	↑	250	4.8	×	比較例
20	↑	—	0.1	—	↑	—	—	↑	↑	↑	2.1	3.0	○	本発明
21	↑	—	—	0.1	↑	—	—	↑	↑	↑	1.9	2.7	○	↑
22	↑	0.25	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	1.4	2.0	○	↑
23	↑	↑	—	—	0.025	—	—	↑	↑	↑	1.5	2.3	○	↑
24	↑	↑	—	—	0.05	—	—	↑	↑	↑	1.8	2.6	○	↑
25	↑	↑	—	—	0.15	—	—	↑	↑	↑	4.9	3.6	○	↑
26	↑	↑	—	—	0.20	—	—	↑	↑	↑	250	4.2	×	比較例
27	( $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}$ ) $\text{TiO}_3$	↑	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	1.6	2.0	○	本発明
28	↑	↑	—	—	0.10	—	—	↑	↑	↑	3.9	2.8	○	↑
29	( $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}$ ) $\text{TiO}_3$	↑	—	—	↑	—	—	↑	↑	↑	4.8	3.2	○	↑
30	↑	↑	—	—	—	0.05	—	↑	↑	↑	2.5	2.8	○	↑
31	$\text{BaTiO}_3$	↑	—	—	—	—	0.05	↑	↑	↑	1.9	2.6	○	↑
32	↑	↑	—	—	—	—	—	↑	↑	↑				

低抵抗のために熱処理が必要であることを示している。熱処理温度が600℃のもの(No. 8)は比抵抗が大きい。処理温度が1350℃と高温のもの(No. 2、3)は第3図に示すようにP-T-C特性を示さずN-T-C特性を示した。これはP-T-C特性が発生する粒界が還元されてしまうためである。またそれが1200℃のものは $\Delta R$ が0.21 $\Omega$ と小さかった。熱処理雰囲気が大気中のもの(No. 11)、酸素10容積%を含むもの(No. 12)は比抵抗が大きく、同条件下において、それが5容積%の割合(No. 13)および中性雰囲気(No. 14)、還元雰囲気(No. 15)の組合は5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を示した。また半導体化添加物の $\text{Y}_2\text{O}_3$ の配合量が0.025モルと少ないもの(No. 16)、0.6モルと多いもの(No. 20)は比抵抗が大きく、その配合量が0.05~0.5モルの範囲内であれば低抵抗を示した(No. 17~19)。さらに半導体化添加物としては、 $\text{La}_2\text{O}_3$ (No. 21)および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (No. 22)でも低抵抗を示した。

なおこのNo. 21、22は $\text{Y}_2\text{O}_3$ の場合(No. 18)と比べ、さらに低抵抗を示した。P型化添加物の $\text{MnO}_2$ の配合量は0.20モルと多いもの(No. 27)は、比抵抗が大きい。0.15モル以下の割合(No. 23~26)はいずれも低比抵抗であった。また熱処理の保持時間としては、0.25時間(No. 9)、1時間(No. 6)、4時間(No. 10)のいずれも(即ち短時間でも長時間でも)低抵抗を示し良好であった。

尚、 $\text{MnO}_2$ 等のP型化添加物を添加した方(No. 24~26、No. 29)が、無添加のもの(No. 23、28)に比べ、 $R-T$ 特性( $\Delta R$ )は良好となるが、これは粒界に析出すると考えられているP型化合物が酸素供給体となり粒界の還元を防止するためであると推定される。しかしP型化添加物を過剰(No. 27)に添加すると常温比抵抗が向上するので問題である。

以上より、第1表中備考欄に本発明と表記した試験No. の場合、即ちチタン酸バリウム100

モルに対して $Y_2O_3$ 等の半導体化添加物を0.05～0.5モル、さらに必要に応じて $MnO_2$ 等のP型化添加物を0.15モル以下、配合し、かつ熱処理温度が700～1100℃である場合には、R-T特性( $\Delta R$ )がNo.1の従来例と比べてやや劣化するものの、 $\Delta R$ が2桁以上でありかつPTCを示し、常温比抵抗が5Ω・cm以下と低抵抗なPTC素子を得ることができた。

なお、原料粉末の組成即ち焼結体組成は、 $BaTiO_3$ のもの(No.5～7、9～10、13～15、17～19、21～26)のみならず、Pb又はSrを配合したもの(No.28～30)でも同様の効果を得ることができた。

#### 〔発明の効果〕

本発明の製造方法は、半導体化添加物を加え通常の方法により製造した焼成体を、所定の中性雰囲気、還元雰囲気又は酸素濃度5%以下の酸素欠乏雰囲気中にて700～1100℃の温度範囲で熱処理を行なうことにより正特性半導体磁器を製

造するものである。本製造方法によれば、比較的低温にて焼成体を還元することにより、粒界が還元されることなくバルクのみを還元し、バルク内の酸素欠陥濃度を高めることができ、それによりこの正特性半導体磁器の低抵抗化をはかることができる。

また、 $Y_2O_3$ 等の半導体化添加物を0.05～0.5モル%添加するとともに $MnO_2$ 等のP型化添加物を0.15モル以下添加した混合粉を使用した場合、粒界に酸素供給体として働くP型化合物が析出されるとともに比較的低温にて還元される。従ってこの場合は、この粒界が還元されることなくバルクのみをより有効に還元でき、バルク内の酸素欠陥濃度をより高めることができるとともに、正特性の効果をもより高めることができ、半導体磁器の正特性の効果をもより高めるとともに、低抵抗化をより一層図ることができる。

本発明の製造方法においては、低抵抗の正特性半導体磁器を製造できるので、得られた低抵抗の正特性半導体磁器をPTCサーミスタ、過電流保

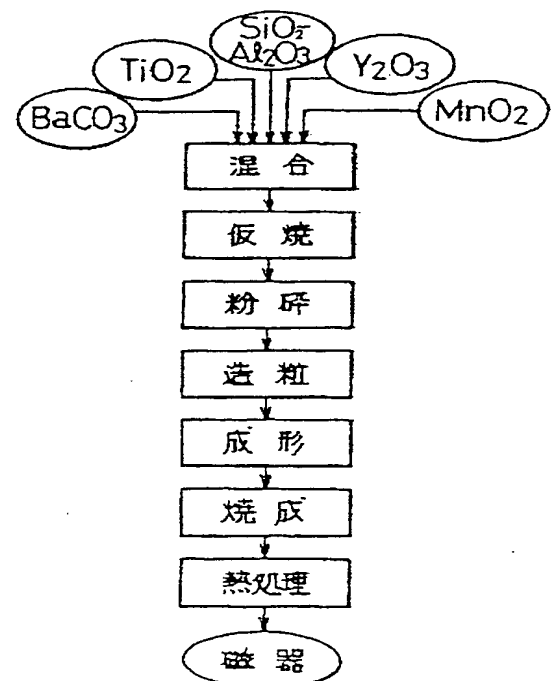
護装置等に用いる場合には、小型化でき、そのため設計時のスペースを小さくできる。さらに本発明によって得られる半導体磁器は常温において低抵抗であるため、複数個を並列に接続すること等の必要がないので、電圧降下による自己発熱の誤作動等も生じない。

#### 4. 図面の簡単な説明

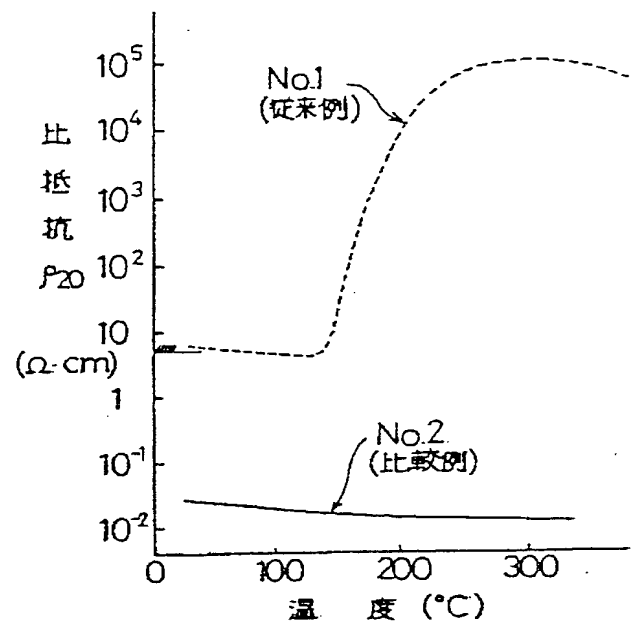
第1図は本実施例の製造方法を示すフローチャート、第2図は実施例1の抵抗-温度特性の一例を示すグラフ、第3図は従来例および比較例の抵抗-温度特性の一例を示すグラフである。

特許出願人 日本電装株式会社  
代理人 弁理士 大川 宏

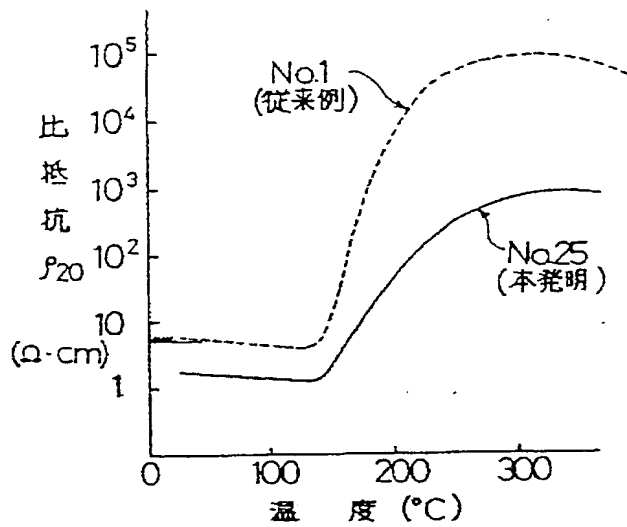
第1図



第3図

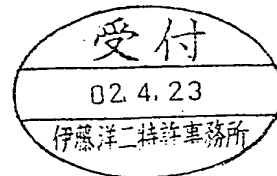


第2図





## 拒絶理由通知書



特許出願の番号 平成 9年 特許願 第340313号  
起案日 平成14年 4月16日  
特許庁審査官 江島 博 7509 5R00  
特許出願人代理人 伊藤 洋二(外 1名) 様  
適用条文 第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

## 理 由

この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

\*請求項：1, 2, 3, 7

\*引用文献等：1, 2

\*備考：

各引用文献には、実質的に、本願請求項1, 2, 3, 7に係る「ペロブスカイト系化合物である(M1M2)O3(ここで、M1はYであり、M2はCr、Mn、Ti等の元素から選択される少なくとも1種以上の元素である)と、Y2O3との混合焼結体a(M1M2)O3・bY2O3から構成されている。ここで、モル分率a及びbは、 $0.05 \leq a < 1.0$ 、 $0 < b \leq 0.95$ 、 $a + b = 1$ 」

の関係にあるサーミスタ素子が記載されているものと認められる。

(文献1：特許請求の範囲、第4頁上欄および第1表の特にNo3等) (文献2：特許請求の範囲等)

## 《 引用文献等一覧 》

1. 特開平01-238101号公報

2. 特開平01-230202号公報

この拒絶理由通知書で指摘した請求項以外の請求項に係る発明については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

-----  
先行技術文献調査結果の記録

・ 調査した分野 IPC第7版 H01C 7/02 - 7/22

・ 先行技術文献

この先行技術調査結果の記録は、拒絶の理由を構成するものでない。